

Water-dispersible powder, useful for the production of conductive coatings, comprises polymer particles with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer

Publication number: DE10058118

Publication date: 2002-05-29

Inventor: KIRCHMEYER STEPHAN (DE); GEHRMANN
DIETRICH (DE); WESLING BERHARD (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- international: C08G61/12; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12;
C08G61/00; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12; (IPC1-
7): H05K3/42; C08J3/16; C08G63/688; C08G63/78;
H01G9/04

- European: C08G61/12D1F; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12H4

Application number: DE20001058118 20001122

Priority number(s): DE20001058118 20001122

Report a data error here

Abstract of DE10058118

A water-dispersible powder (I) comprises polymer particles (T) with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer (P). An Independent claim is included for the production of the powder (P) by reaction of a dispersion or solution containing the polymer (T) and the polymer (P) with an organic precipitating agent in which the polymer (T) is insoluble, followed by separation and drying of the polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Redispergierbares powder containing essentially polymer particles with recurring Thiopheneinheiten and at least at least one or more groups of sulfone acidic containing a polymere compound.

2. Powder according to claim 1, characterised in that the polymer particles with recurring Thiopheneinheiten to be received by polymerisation of thiophenes of the general formula

EMI9.1

in that

R< 1> for a if necessary substituted alkyl radical with 1 to 10 carbon atoms and

R and R< 2> directly or differently for hydrogen, a linear or branched alkyl radical with 1 to 20 carbon atoms, OH, O-CH₂ CH₂-CH₂-SO₃H or O-alkyl with 1-18 C-atoms.

3. Powder after at least one of the preceding claims, characterised in that the sulfonic acid containing compound polystyrene-sulfone-acidic is.

4. Method for manufacturing redispergierbaren powders according to claim 1, characterised in that one a dispersion or a solution containing polymers with recurring Thiopheneinheiten and at least one or more groups of sulfone acidic a containing polymere compounds freezingdried.

5. Process according to claim 4, characterised in that the dispersion or solution into a drop form is transferred, frozen and freezingdried then.

6. Process according to claim 4, characterised in that the solution or dispersion by a nozzle atomized becomes.

7. Process according to claim 4, characterised in that the solution or dispersion is geprillt.

8. Process according to claim 4, characterised in that the solution or dispersion is frozen, mechanical are divided and freezingdried then.

9. Process according to claim 8, characterised in that the solution or dispersion on a cooled roller (shed roller) is laid on.

10. Use of the powders according to claim 1 to the production conductive coating layers.

11. Use of the powders according to claim 1 to the production conductive moulding compositions.

12. Use of the powders according to claim 11 by Eincompoundieren of the powders in moulding compositions, preferably from polycarbonate, PP, PU, polyacrylonitrile or a Polyalkylen.



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver, ihre Herstellung und Verwendung.

Organic, conductive polymers found more and more spreading in the technology. Operational areas are z. B. the plated-through hole of printed circuit boards (EP-A-553 671), anti-statics equipment of photographic films (EP-A-440 657) or as electrode in solid electrical condensers (EP-A-340 512). Poly-3,4-alkylendioxythiophene attained special importance, which is characterised by high stability and electrical conductivity.

In EP-A-440 657 water-soluble become and/or. water-dispersable Polyalkylendioxythiophene described. These are synthesized directly in presence of Polyanionen in aqueous phase. The aqueous preparing become more conductive the production and/or. antistatic coating layers used.

For many applications however a need at Polyalkylendioxythiophenen exists, in the form of anhydrous and/or. water-poor solutions, dispersions, powders or pastes to be processed know, z. B. to the Verkürzung of the drying times of the coating layers or for the improvement of the wetting behavior.

Now a redispergierbares powder was found, containing essentially polymer particles with recurring Thiopheneinheiten and at least at least one or more groups of sulfone acidic containing to a polymere compound.

In a preferential embodiment the powder characterised in that is the polymer particles with recurring Thiopheneinheiten to be received by polymerisation of thiophenes of the general formula

EMI2.1

in that

$R < 1 >$ for a if necessary substituted alkyl radical with 1 to 10 carbon atoms, in particular - CH₂-CH₂ and R and $R < 2 >$ directly or differently for hydrogen, a linear or branched alkyl radical with 1 to 20 carbon atoms, OH, O-CH₂ CH₂-CH₂-SO₃H or O-alkyl with 1-18 C-atoms.

Ethylendioxythiophen is particularly preferential.

In a further preferential embodiment the powder characterised in that is the sulphonic acid containing compound polystyrene-sulfone-acidic is.

A preferential method for manufacturing redispergierbaren powders is thereby characterized that, one a dispersion or a solution containing polymers with recurring Thiopheneinheiten and at least one or more groups of sulfone acidic a containing polymere compounds freezingdried.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.

▲ top A further preferential embodiment is characterised in that the solution or dispersion by a nozzle atomized becomes.

A further preferential embodiment is characterised in that the solution or dispersion is geprüllt.

A further preferential embodiment is characterised in that the solution or dispersion is frozen, mechanical divided and then freezingdried.

In a particularly preferred embodiment the dispersions or solutions manufactured in accordance with European patent specification EP-B-0 440,957, page 3, line 15 to page 4, line 16 by oxidative polymerisation of thiophenes also for the oxidative polymerisation of Pyrrol usual oxidizing agents and/or oxygen or air in presence of the polystyrene-sulfone-acidic, preferentially in aqueous Mediums, at temperatures from 0 to 100 DEG C. By the oxidative polymerisation the Polythiophene receives positive charges.

To the polymerisation the thiophenes, polystyrene-sulfone-acidic and oxidizing agents in an organic solvent or - preferably - in water are solved and the solution at the intended polymerization temperature is agitated so long, until the polymerisation is final.

With use of air or oxygen as oxidizing agents in the thiophene, polystyrene-sulfone-acidic and catalytic quantities of metal salts containing solution is introduced if necessary air or oxygen until the polymerisation is final.

In dependence of beginning size, polymerization temperature and oxidizing agent the polymerization time can amount to between few minutes up to several hours. Generally the time lies between 30 minutes and 10 hours. Die Stabilität der Dispersionen lässt sich durch während oder nach der Polymerisation zugefügte Dispergatoren wie Dodecylsulfonat verbessern.

As oxidizing agents the oxidizing agents suitable for the oxidative polymerisation of Pyrrol can be used; these are for

example in J. To. Chem. one. Soc. 85, 454 (1963) described. Bevorzugt sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z. B. Iron iii-salts such as FeCl_3 Fe (ClO_4) in addition it was found to 3 and the iron iii-salts organic acids and organic remainders of exhibiting inorganic acids, furthermore H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, alkali and ammonium persulfates, alkali perborate, potassium permanganate and cuprous salts, like Kupfertetrafluorborat, that air and oxygen, if necessary in present catalytic quantities of metal ions, like iron, cobalt, nickel, molybdenum and vanadium ions, with advantage as oxidizing agents to be used to be able.

The use of the persulfates and the iron iii-salts organic acids and the organic remainders of exhibiting inorganic acidic ones has the large application technology advantage that they do not work corrosively.

As iron III Saize organic remainders of exhibiting inorganic acids are for example the iron iii-salts of the sulfur acidic half esters of C1-C20 alkanols, z. B. the protecting ii-salt of the Laurylsulfates mentioned.

As iron iii-salts organic acids are for example mentioned; the protecting ii of salts of C1-C20-Alkylsulfonsäuren, like that methane-- and the Dodecansulfonsäure; aliphatic C1-C20-Carbonsäuren like the 2 - Ethylhexylcarbonsäure; aliphatic Perfluorcarbonsäuren, like tri fluorine acetic acid and the Perfluoroctansäure; aliphatic dicarboxylic acids, like the oxalic acid and particularly of aromatic, if necessary sulphonic acids like the benzenesulfonic acid, p toluol-sulfone-acidic and the dodecylbenzenesulfonic acid, substituted by C1-C20 alkyl groups.

Also mixtures of these aforementioned protecting ii-salts organic acids used can become.

For the oxidative polymerisation of the thiophenes theoretically for each mole thiophene 2.25 equivalents oxidizing agents are needed (see z. B. J. Polym. Sports club Part A polymer Chemistry of volume. 26, S. 1287 (1988)).

The oxidizing agent becomes practical however in a certain surplus, z. B. a surplus by 0,1 to 2 equivalents for each mobilization thiophene applied.

With the oxidative polymerisation those becomes polystyrene-sulfone-acidic in such a quantity of used that to 1 mole acid groups of the polystyrene-sulfone-acidic is allotted to thiophene 0.25 to 10, which can be used according to invention, preferably 0.8 to 8.

For the oxidative polymerisation the thiophenes and the polystyrene-sulfone-acidic are solved in such a quantity of solvent, so that stable Polythiophen dispersions will receive, their solid content between 0,5 and 55 Gew. - %, preferably 5 to 30 Gew. - amounts to %.

The one or several groups of sulfone acidic containing polymere compound is an polystyrene-sulfone-acidic or a salt of it with a molecular weight of preferably 1000 to 2,000,000, particularly preferably prefers 2000 to 500,000, the polystyrene-sulfone-acidic is available or after prior art processes producible in the commerce (see Houben Weyl, methods of the organic chemistry, Bd. E of 20 macromolecular fabrics, part 2, (1987), S. 1141ff).

The powders according to invention can if necessary in a solution and/or. Dispersing medium again disperses or solved, for example in water.

After the Redispergierung available preparing directly D can for the anti-statics equipment of the plastic shaped parts used. h. directly on these shaped parts after prior art process, z. B. by drinking troughs, spraying, low pressure doctors, capers etc. are applied. After removing the solvent, z. B. the water, directly the antistatic layer independent formed by the Polythiophen on the treated shaped part of the air humidity is present.

The powders can be converted further to pastes, which are laid on for example on surfaces for achievement antistatic equipment.

The freezing drying process of the dispersions or solutions can be made after general prior art processes, in particular in accordance with ?drying technology?, second tape, Springer publishing house, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1978, S. 523-525: Freezing drying tunnel, floor spring flooring dryer or in ?drying technology?, third tape, Springer publishing house, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1989: S. 189-190: Kratzkühler, freezing volume, Tellertrockner or in ?Handbook OF Industrial Drying?, second edition revised and extended, volume. 1. OD. By Arun S. Mujumdar, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995, S. 323-326, tunnel Freeze Dryers, Vacuum spray freeze more dryer, described is.

In an embodiment the Bulk Gefriertrocknungsverfahren is used, by filling up and in this form on a cooled plate freezing and afterwards in the vacuum drying solution in Vials. The frozen solvent (here water) is transferred by sublimation directly from the frozen condition into the vapor phase and the solution is released in this way from the water. The sublimation preferably takes place at product temperatures between -5 DEG C and -50 DEG C.

In a further preferential embodiment the spraying freezing drying procedure is used, as by Zertropfen of the solution in liquid nitrogen or in evaporating nitrogen shock-frozen micro granulates produces and this granular material on a heated plate in the vacuum freezingdried. From very rapid freezing of the drops another ice crystal structure than with results the Bulkverfahren (slow freezing). The crystal structure of the frozen product affects the drying behavior and frequently also the product properties.

In a further preferential embodiment the solution or dispersion is laid on on a cooled roller, for example by the fact that the roller into the solution and/or. Dispersion dives in. The solution and/or. Dispersion freezes partially at the roller and during the rotation of the roller from the roller in the form of so-called sheds is removed. These sheds are brought in for a conveyor belt with a suitable delivery medium, for example, in frozen condition into a freezing drying area. In diesen wird in einer bevorzugten Ausführungsform in einer ersten Zone das anhaftende Lösungsmittel bzw. Dispergiermedium (im allgemeinen Wasser) durch Sublimation entfernt, in einer anschliessenden Zone kann adsorptiv gebundenes Dispergier- bzw. Solvent by increase of the temperature to be removed. The driven off solution and/or. Dispergiermittel wird zweckmässigerweise in einer speziellen Zone ausgefroren, die zwischen Gefriertrocknungsraum und der Pumpe liegt, die in dem Gefriertrocknungsraum das notwendige Vakuum erzeugt.

In the first zone in the freezing drying area an air pressure is appropriately < 0.1 mbar of adjusted, whereby in a

preferential embodiment the temperature is lower than -10 DEG C. In dem Nachtrocknungsabschnitt kann der gleiche oder ein geringerer Druck eingestellt werden, während die Temperatur gegebenenfalls höher sein kann und in einer bevorzugten Ausführungsform bis 20 DEG C betragen kann.

Examples

In accordance with example 2 the EP-B-0 440,957 is manufactured a dispersion with recurring Thiopheneinheiten and freezingdried in accordance with the following examples.

Example 1

After the Bulk Gefriertrocknungsverfahren the dispersion is filled in in glass flasks and on a cooled steel plate with -50 DEG C frozen with a cooling rate of 1 DEG C/min. The main drying process takes place at a pressure from 0,05 mbar and a temperature of -20 DEG C, the Nachtrocknung with 0,03 mbar and +10 DEG C.

Man erhält ein voluminöses Pulver, welches in Wasser redispergierbar ist.

Example 2

The dispersion is introduced in drops in liquid nitrogen. The schockgeforenen granular materials are registered on dished plates into a freeze-drier. The drying process takes place under the same conditions as in example 1. Again a redispergierbares powder is received.



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 58 118 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
C 08 J 3/16
C 08 G 63/688
C 08 G 63/78
H 01 G 9/04
// H05K 3/42

②1 Aktenzeichen: 100 58 118.8
②2 Anmeldetag: 22. 11. 2000
④3 Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 58 118 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Kirchmeyer, Stephan, Dipl.-Chem. Dr., 51375
Leverkusen, DE; Gehrmann, Dietrich, Dipl.-Chem.
Dr., 51381 Leverkusen, DE; Weißling, Bernhard,
Dipl.-Chem. Dr., 22941 Bargteheide, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 42 35 151 A1
EP 04 40 957 A2
Chem. Mater. (1999), 11(2), S. 262-268;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Redispergierbare Polymerpulver**

⑤7 Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver, ihre Herstellung und Verwendung durch Eincompoundieren der Pulver in Formmassen, vorzugsweise aus Polycarbonat, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylnitril oder einem Polyalkylen.

DE 100 58 118 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver, ihre Herstellung und Verwendung.

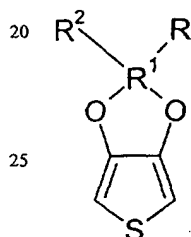
[0002] Organische, leitfähige Polymere haben in der Technik mehr und mehr Verbreitung gefunden. Einsatzgebiete sind z. B. die Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP-A-553 671), Antistatikausrüstung fotografischer Filme (EP-A-440 657) oder als Elektrode in Feststoffelektrokondensatoren (EP-A-340 512). Besondere Bedeutung haben Poly-3,4-alkylendioxythiophene erlangt, die sich durch hohe Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

[0003] In EP-A-440 657 werden wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophene beschrieben. Diese werden direkt in Gegenwart von Polyanionen in wässriger Phase synthetisiert. Die wässrigen Zubereitungen werden zur Herstellung leitfähiger bzw. antistatischer Beschichtungen eingesetzt.

[0004] Für viele Anwendungen besteht aber ein Bedarf an Polyalkylendioxythiophenen, die in Form von wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungen, Dispersionen, Pulvern oder Pasten verarbeitet werden können, z. B. zur Verkürzung der Trockenzeiten der Beschichtungen oder zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens.

[0005] Es wurde nun ein redispergierbares Pulver gefunden, enthaltend im Wesentlichen Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens einer mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymeren Verbindung.

[0006] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Pulver dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten erhalten werden durch Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel



in der

R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere $-CH_2-CH_2-$ und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH , $O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$ oder O -Alkyl mit 1–18 C-Atomen stehen.

[0007] Besonders bevorzugt ist Ethylendioxythiophen.

[0008] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Pulver dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäure enthaltende Verbindung Polystyrolsulfonsäure ist.

[0009] Ein bevorzugte Verfahren zum Herstellen von redispergierbaren Pulvern ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dispersion oder Lösung enthaltend Polymere mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindungen gefriergetrocknet.

[0010] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.

[0011] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion durch eine Düse zerstäubt wird.

[0012] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion gepulvert wird.

[0013] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Dispersionen oder Lösungen hergestellt gemäß europäischer Patentschrift EP-B-0 440 957, Seite 3, Zeile 15 bis Seite 4, Zeile 16 durch oxidative Polymerisation von Thiophenen mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff oder Luft in Gegenwart der Polystyrolsulfonsäure, bevorzugt in wässrigem Medium, bei Temperaturen von 0 bis 100°C . Durch die oxidative Polymerisation erhalten die Polythiophene positive Ladungen.

[0015] Zur Polymerisation werden die Thiophene, Polystyrolsulfonsäure und Oxidationsmittel in einem organischen Lösungsmittel oder – vorzugsweise – in Wasser gelöst und die Lösung solange bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

[0016] Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wird in die Thiophen, Polystyrolsulfonsäure und gegebenenfalls katalytische Mengen an Metallsalzen enthaltende Lösung solange Luft oder Sauerstoff eingeleitet, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

[0017] In Abhängigkeit von Ansatzgröße, Polymerisationstemperatur und Oxidationsmittel kann die Polymerisationszeit zwischen wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Im allgemeinen liegt die Zeit zwischen 30 Minuten und 10 Stunden. Die Stabilität der Dispersionen lässt sich durch während oder nach der Polymerisation zugefügte Dispergatoren wie Dodecylsulfonat verbessern.

[0018] Als Oxidationsmittel können die für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden; diese sind beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963) beschrieben. Bevorzugt sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z. B. Eisen-III-Salze wie $FeCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$ und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren, ferner H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate, Kaliumpermanganat und Kupfersalze, wie Kupfertetrafluoroborat, Außerdem wurde gefunden, dass sich Luft und Sauerstoff, gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen Metallionen,

wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Molybdän- und Vanadiumionen, mit Vorteil als Oxidationsmittel verwenden lassen.

[0019] Die Verwendung der Persulfate und der Eisen-III-Salze organischer Säuren und der organische Reste aufweisenden anorganischen Säuren hat den großen anwendungstechnischen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken.

[0020] Als Eisen-III-Salze organischer Säuren seien beispielsweise die Eisen-III-Salze der Schwefelsäurehalbesten von C₁-C₂₀-Alkanolen, z. B. das Fe-III-Salz des Laurylsulfates genannt.

[0021] Als Eisen-III-Salze organischer Säuren seien beispielsweise genannt; die Fe-III-Salze von C₁-C₂₀-Alkylsulfonsäuren, wie der Methan- und der Dodecansulfonsäure; aliphatischen C₁-C₂₀-Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbon-säure; aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure und der Perfluorooctansäure; aliphatischen Dicarbonsäuren, wie der Oxalsäure und vor allem von aromatischen, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und der Dodecylbenzolsulfonsäure.

[0022] Es können auch Gemische dieser vorgenannten Fe-III-Salze organischer Säuren eingesetzt werden.

[0023] Für die oxidative Polymerisation der Thiophene werden theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt (siehe z. B. J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988)).

[0024] Praktisch wird das Oxidationsmittel jedoch in einem gewissen Überschuss, z. B. einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen angewendet.

[0025] Bei der oxidativen Polymerisation wird die erfindungsgemäß zu verwendende Polystyrolsulfonsäure in einer solchen Menge eingesetzt, dass auf 1 Mol Thiophen 0,25 bis 10, vorzugsweise 0,8 bis 8, Säuregruppen der Polystyrolsulfonsäure entfallen.

[0026] Für die oxidative Polymerisation werden die Thiophene und die Polystyrolsulfonsäure in einer solchen Menge Lösungsmittel gelöst, so dass stabile Polythiophen-Dispersionen erhalten werden, deren Feststoffgehalt zwischen 0,5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, beträgt.

[0027] Die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindung ist vorzugsweise eine Polystyrolsulfonsäure oder ein Salz davon mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 1000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 500 000, die Polystyrolsulfonsäure ist im Handel erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141ff).

[0028] Die erfindungsgemäßen Pulver können bei Bedarf in einem Lösungs- bzw. Dispergiermedium wieder dispergiert oder gelöst, beispielsweise in Wasser.

[0029] Die nach der Redispersierung vorliegenden Zubereitungen können unmittelbar zur Antistatikausrüstung der Kunststoff-Formteile verwendet, d. h. unmittelbar auf diese Formteile nach bekannten Verfahren, z. B. durch Tränken, Besprühen, Tiefdruck Rakeln, Streichen usw. aufgebracht werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, liegt unmittelbar die von dem Polythiophen auf dem behandelten Formteil gebildete, von der Luftfeuchtigkeit unabhängige antistatische Schicht vor.

[0030] Die Pulver lassen sich weiterhin zu Pasten verarbeiten, die beispielsweise auf Oberflächen zur Erzielung antistatischer Ausrüstungen aufgetragen werden.

[0031] Die Gefriertrocknung der Dispersionen oder Lösungen kann nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden, insbesondere gemäß "Trocknungstechnik", Zweiter Band, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1978, S. 523-525; Gefriertrocknungstunnel, Etagenschwingbodentrockner oder in "Trocknungstechnik", Dritter Band, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1989: S. 189-190; Kratzkühler, Einfrierband, Teller-trockner oder in "Handbook of Industrial Drying", second edition revised and extended, Vol. 1. Ed. By Arun S. Mujumdar, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995, S. 323-326, Tunnel Freeze Dryers, Vacuum-spray freeze dryer, beschrieben sind.

[0032] In einer Ausführungsform wird das Bulk-Gefriertrocknungsverfahren verwendet, indem man Lösung in Vials abfüllt und in dieser Form auf einer gekühlten Platte einfriert und anschließend im Vakuum trocknet. Dabei wird das gefrorene Lösungsmittel (hier Wasser) durch Sublimation direkt aus dem gefrorenen Zustand in die Dampfphase überführt und die Lösung auf diese Weise vom Wasser befreit. Die Sublimation findet vorzugsweise bei Produkttemperaturen zwischen -5°C und -50°C statt.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Sprühgefriertrocknungsverfahren verwendet, indem durch Zertropfen der Lösung in Flüssigstickstoff oder in verdampfenden Stickstoff ein schockgefrorenes Mikrogranulat erzeugt und dieses Granulat auf einer beheizten Platte im Vakuum gefriergetrocknet. Durch das sehr schnelle Einfrieren der Tropfen entsteht eine andere Eiskristallstruktur als beim Bulkverfahren (langsames Einfrieren). Die Kristallstruktur des gefrorenen Produkts beeinflusst das Trocknungsverhalten und häufig auch die Produkteigenschaften.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung oder Dispersion auf eine gekühlte Walze aufgetragen, beispielsweise dadurch, dass die Walze in die Lösung bzw. Dispersion eintaucht. Die Lösung bzw. Dispersion gefriert zum Teil an der Walze und wird während der Rotation der Walze von der Walze in Form von sogenannten Schuppen entfernt. Diese Schuppen werden mit einem geeigneten Fördermedium, beispielsweise einem Förderband, in gefrorenem Zustand in einen Gefriertrocknungsraum eingebracht. In diesen wird in einer bevorzugten Ausführungsform in einer ersten Zone das anhaftende Lösungsmittel bzw. Dispergiermedium (im allgemeinen Wasser) durch Sublimation entfernt, in einer anschließenden Zone kann adsorptiv gebundenes Dispergier- bzw. Lösungsmittel durch Erhöhung der Temperatur entfernt werden. Das abgetriebene Lösungs- bzw. Dispergiermittel wird zweckmäßigerweise in einer speziellen Zone ausgefroren, die zwischen Gefriertrocknungsraum und der Pumpe liegt, die in dem Gefriertrocknungsraum das notwendige Vakuum erzeugt.

[0035] In der ersten Zone im Gefriertrocknungsraum wird zweckmäßigerweise ein Luftdruck < 0,1 mbar eingestellt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Temperatur tiefer als -10°C ist. In dem Nachtrocknungsabschnitt kann der gleiche oder ein geringerer Druck eingestellt werden, während die Temperatur gegebenenfalls höher sein kann und in einer bevorzugten Ausführungsform bis 20°C betragen kann.

Beispiele

[0036] Gemäß Beispiel 2 der EP-B-0 440 957 wird eine Dispersion mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten hergestellt und gemäß den nachstehenden Beispielen gefriergetrocknet.

Beispiel 1

[0037] Nach dem Bulk-Gefrier Trocknungsverfahren wird die Dispersion in Glaskolben eingefüllt und auf einer gekühlten Stahlplatte bei -50°C eingefroren bei einer Kühlrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Haupttrocknung erfolgt bei einem Druck von 0,05 mbar und einer Temperatur von -20°C , die Nachtrocknung bei 0,03 mbar und $+10^{\circ}\text{C}$.

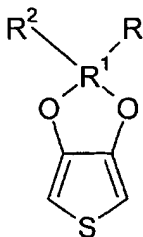
[0038] Man erhält ein voluminöses Pulver, welches in Wasser redispersierbar ist.

Beispiel 2

[0039] Die Dispersion wird in Flüssigstickstoff eingetropft. Die schockgeforenen Granulate werden auf Schälchen in einen Gefrier Trockner eingetragen. Die Trocknung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1. Wiederum wird ein redispersierbares Pulver erhalten.

Patentansprüche

1. Redispersierbares Pulver enthaltend im Wesentlichen Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens einer mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymeren Verbindung.
2. Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten erhalten werden durch Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel



in der

R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{O}-\text{Alkyl}$ mit 1–18 C-Atomen stehen.

3. Pulver nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäure enthaltende Verbindung Polystyrolsulfonsäure ist.
4. Verfahren zum Herstellen von redispersierbaren Pulvern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dispersion oder Lösung enthaltend Polymere mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindungen gefriergetrocknet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion durch eine Düse zerstäubt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion geprillt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion auf eine gekühlte Walze (Schuppenwalze) aufgetragen wird.
10. Verwendung der Pulver gemäß Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Beschichtungen.
11. Verwendung der Pulver gemäß Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Formmassen.
12. Verwendung der Pulver nach Anspruch 11 durch Eincompoundieren der Pulver in Formmassen, vorzugsweise aus Polycarbonat, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylnitril oder einem Polyalkylen.